Ueber das

β-Naphtyl-Methyl-Keton.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

ANDREAS NADJARIANTZ

aus Baku.

BERLIN 1890.

Druck von Martin Oldenbourg, Adlerstrasse 5.

Seinen Brüdern

Alexander und **Samuel**

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0105

A.

Allgemeiner Theil.

Während von den Substitutionsproducten des Naphtalins die Halogen-, Sulforyl- und Nitro- beziehentlich Amido- und Azoderivate zu einer erheblichen Anzahl angewachsen sind[1]) — sei es, dass das Studium der Isomerieverhältnisse in der genannten Gruppe das Hauptaugenmerk des Forschers bildete, sei es dass der tinctorielle Werth obiger Verbindungen eine Rolle spielte, — so sind die Ketone des Naphtalins nur wenig bearbeitet, obwohl sich auch bei diesen Derivaten interessante Beziehungen ergeben. Die Darstellung der Ketone des Naphtalins ist im wesentlichen analog mit der der entprechenden Benzolverbindungen und sei im Folgenden angegeben:

a.

Die wichtigste Methode gründet sich auf der $AlCl_3$-Reaction von Friedel-Crafts, nach welcher in der Naphtalinreihe Benzylnaphtylketon, Phenylnaphtylketon und Methylnaphtylketon dargestellt wurden.

Graebe und Bungener[2]) waren die ersten, die mit-

[1]) s. Reverdin und Nölting, Bulletin de la Société de Mulhouse XII; vergl. Ballo, das Naphtalin.

[2]) Ber. 12, p. 1078.

telst $AlCl_3$, das in ein Gemenge von Naphtalin und Phenylessigsäurechlorid in molecularen Mengen eingetragen wurde, ein Benzyl-β-Naphtylketon darstellten, dessen Constitution durch die Reduction zu Chrysen klargestellt wurde[1]). Später suchte Roux[2]), im Anschluss an seine Arbeiten über alkylsubstituirte Naphtaline die Fruchtbarkeit der Aluminiumchloridsynthese auch für die Ketone des Naphtalins nachzuweisen. $AlCl_3$ wurde in ein unter 100° C. erhitztes Gemisch von Naphtalin und Benzoylchlorid eingetragen, und das entstandene Keton durch Destillation und Krystallisation gereinigt[3]). Die Identificirung der Endproducte als α- und β-Phenylnaphtylketon konnte auf Grund der Arbeiten von Grucarewic und Merz[4]), sowie von Kollarits und Merz[5]) geschehen. Zur Herstellung von Naphtylmethylketon konnte Roux die Anwendung des Säurechlorids neben Aluminiumchlorid nicht geeignet finden, da die mittelst Einwirkung von Acetylchlorid auf Naphtalin gewonnene Ausbeute nur eine äusserst geringe war und auch Acetylbromid nicht wesentlich besser reagirte. Es wurde deshalb Essigsäureanhydrid (als höher siedend) in Anwendung gebracht und zwar wurde $AlCl_3$ in der Wärme allmählig zu einer Lösung von Naphtalin in Essigsäureanhydrid zugesetzt, bis keine Chlorwasser-

---

[1]) Nach ihnen stellte Rospendowsky (Compt. rend. 102, p. 872) mittelst C_6H_5COCl, $C_{10}H_8$ und $AlCl_3$ die beiden isomeren Naphtylmethylketone dar, die schon vorher (s. w. u.) von Grucarewic und Merz erhalten waren.

[2]) Ann. de Ch. et de Phys. Bd. XII, Serie VI, p. 332.

[3]) Eine gleiche Rolle, wie das $AlCl_3$, spielte auch $ZnCl_2$.

[4]) Ber. VI, p. 1245. [5]) Ber. VI, p. 545.

stoffentwickelung mehr eintrat; auch bei dieser Darstellungsmethode erhielt Roux sowohl α- als auch β-Naphtylmethylketon.

Im Gegensatz zu seinen Angaben erhielten C. Pampel und G. Schmidt[1]) das Naphtylmethylketon durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine erwärmte Mischung von Acetylchlorid und Naphtalin in Ligroinlösung. In ähnlicher Weise operirten A. Claus und P. Feist[2]), indem sie eine berechnete Mischung von Naphtalin und Acetylchlorid allmählig zu mit Ligroin- resp. Schwefelkohlenstoff übergossenem Aluminiumchlorid gaben. Das entstandene Keton wird durch seine Oxydation zur entsprechenden Ketoncarbonsäure mittelst der berechneten Menge kalter verdünnter $KMnO_4$lösung resp. zur α-Naphtoesäure mittelst warmer $KMnO_4$lösung oder Salpetersäure als α-Derivat charakterisirt. Stehen diesen Angaben nun schon ohne weiteres, wie aus den folgenden Ausführungen[3]) hervorgeht, Zweifel entgegen, so ist durch R. Schweitzer[4]) der exacte Beweis erbracht, dass in dem nach A. Claus und Feist's Angaben entstehenden und von ihnen charakterisirten Keton ein Gemisch von α- und β-Derivat vorliegt. (s. w. u.)

Nach Analogie der Mandelsäuredarstellung von Engler und Wörle[5]) durch Verseifung von Acetophenondibromid wurde die Naphtalinglycolsäure aus Naphtylketondibromid dargestellt.

Zu dem Ende wurde das Rohketon vom Sdp. 295

---

[1]) Ber. 19, p. 2898. [2]) Ber. 19, p. 3180; s. a. Dissertation von P. Feist, Freiburg 1887. [3]) s. S. 11. [4]) Ber. XXIII. [5]) Ber. XX, p. 2202.

—306° C., das wesentlich nach Claus und Feist's Angaben hergestellt wurde, bromirt und in der Kälte verseift. Auf diese Weise entstanden zwei Naphtylglycolsäuren, die durch verschiedene Löslichkeit ihrer Bariumsalze getrennt wurden. Durch Erstarrenlassen und Umkrystallisiren wurde aus dem Gemisch der α- und β-Ketone reines β-Keton dargestellt, wie seine Ueberführung in β Naphtylglycolsäure bewies. Dagegen liess sich reines α-Keton nicht gewinnen, da dasselbe stets noch geringe Menge des β-Derivates zurückhielt.

Der besseren Uebersicht halber seien die theilweise sich widersprechenden Angaben betreffs des Naphtylmethylketons weiterhin tabellarisch zusammengestellt[1]).

b.

Dieselbe Rolle, wie sie $AlCl_3$ resp. $ZnCl_2$ behufs Ketongewinnung aus Naphtalin und dem Säurechlorid zukommt, kann auch Zink spielen, und auf diesem Wege sind die Naphtylphenylketone von Grucarewic und Merz[2]) dargestellt worden. Es wurde zu dem Zwecke wenig Zink zu dem bis zum Sieden erhitzten Gemenge von Naphtalin und Benzoychlorid, resp. Naphtylchlorid zugegeben. Im ersten Falle wurde das α- und β-Naphtylphenylketon erhalten, wie ihre Identität mit den (weiter unten angeführten) aus α- und β-Naphtoësäure dargestellten Ketonen beweist.

Im zweiten Falle wurde aus Naphtalin und Naphtoylchlorid ein α- und β-Dinaphtylketon dargestellt, wie die Spaltung mit Natronkalk in α- und β-Naph-

---

[1]) s. S. 12. [2]) Ber. VI, p. 1245.

toësäure und die (weiter unten angeführte) Synthese aus Quecksilber, α-Naphtyl und β-Naphtoylchlorid zeigte.

Complicirtere Fälle ergaben sich dagegen bei der Einwirkung von β-Naphtoylchlorid auf Naphtalin. Wie zu erwarten, entstand (wie die Spaltung mit Natronkalk erwies) ββ-Keton, aber in zwei isomeren Formen von verschiedenem Schmelzpunkte und Krystallsystem. (s. Tabelle).

Da theoretisch zwei structurverschiedene ββ-Dinaphtylketone nicht denkbar sind, so liegt hier wohl ein Fall physikalischer Isomerie vor, wie beim Diphenylketon von Zincke[1]).

c.

Eine dritte Methode der Ketondarstellung in der Naphtalinreihe wurde von Kollarits und Merz[2]) angewandt, indem sie Naphtylphenylketon aus Naphtalin und Benzoësäure oder Benzol und Naphtoësäure darstellen lehrten (unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid bei hoher Temperatur). Im ersten Falle entstand α- und β-Keton, im zweiten nur α- resp. β-Keton. In entsprechender Weise wurden die Dinaphtylketone dargestellt und zwar α- und β-Keton aus Naphtalin und α-Naphtoësäure und die beiden isomeren Formen des ββ-Dinaphtylketons aus Naphtalin und β-Naphtoësäure.

Von anderweitigen Darstellungsweisen seien folgende angeführt:

Wie zu erwarten, entsteht durch trockne Destillation des Kalksalzes der β-Naphtoësäure das ββ-Dinaph-

---

[1]) Ber. IV, p. 576. [2]) Ber. VI, p. 545.

tylketon, das mit den von Merz und Kollarits dargestellten identisch ist[1]).

Ein Dinaphtylketon, unbekannter Constitution hat Guiseppe Gianoli[2]) durch trockne Destillation von Kaliumsulfonaphtolat und Monokaliumoxalat erhalten.

Ebenso muss auch aus Quecksilber-β-Naphtyl und β-Naphtoylchlorid[3]) dasselbe $\beta\beta$-Dinaphtylketon entstehen.

Betreffs des Naphtylphenylketons sei noch erwähnt, dass das α-Keton auch durch Oxydation des α-Benzylnaphtalins dargestellt ist[4]) und dass bei der Darstellung mittelst Benzoylchlorid und Naphtalin unter Zinkzusatz letzterer auch fortbleiben kann, wenn das Benzoylchlorid Benzoësäure und Phosphorpentachlorid in geringer Menge enthält[3]).

Nachdem jetzt die für die Ketondarstellung in der Naphtalinreihe angewandten Methoden und die gewonnenen Verbindungen charakterisirt sind, sei im folgenden auf diejenigen Punkte, die die Isomerieverhältnisse der bezüglichen Verbindungen betreffen, eingegangen.

Die für die dargestellten Ketone oben geschilderten Methoden seien noch kurz in folgende Tabelle zusammengefasst. (Siehe S. 12 und 13).

Es zeigt sich, wie auch aus folgender tabellarischer Zusammenstellung hervorgeht, zunächst betreffs des

---

[1]) Hausamann, Ber. IX, p. 1515. [2]) Ber. VI, p. 545.
[3]) Grucarewic und Merz, Ber. VI, p. 1245.
[4]) Vincent & Roux, Bulletin de la Société chimique 40, p. 166.

Phenylnaphtylketons, dass durch die Einwirkung von Säurechlorid auf Naphtalin bei Gegenwart von Zink[1]) oder Aluminiumchlorid[2]), resp. Zinkchlorid sowohl α- als auch β-Keton entsteht. Analog, wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin[3]), entsteht nach Roux[4]) bei hoher Temperatur, langer Einwirkung und Gegenwart von viel $AlCl_3$ vorzüglich das β-Derivat des Ketons. Ausserdem bedingt $ZnCl_2$ die vorzugsweise Entstehung von α-, $AlCl_3$- diejenige von β-Keton.

Dem entspricht auch, dass bei der Synthese mittelst Benzoylchlorid und Naphtalin bei Gegenwart von Zink weniger β-Keton und vorwiegend α-Keton entsteht, als bei Gegenwart von $AlCl_3$, durch welches wesentlich die Entstehung von β Keton bedingt wird, da die letztere Synthese bei höherer Temperatur stattfindet; ferner erklärt sich auch hierdurch, dass durch Einwirkung von P_2O_5, α-Naphtoësäure und Naphtalin bei höherer Temperatur wenig α Keton, dagegen in entprechender Weise aus der β-Naphtoësäure viel β-Keton entsteht[1]). Ferner geht der Einfluss der Temperatur auf die Entstehung der beiden Isomeren besonders deutlich aus der Elbsschen Modification[5]) der Friedel-Craftsschen Synthese hervor: da dieser durch Operiren bei niederer Temperatur (unter 47° C.) vorwiegend α-Keton erhält.

---

1) Grucarewic und Merz, Ber. VI, p. 545.

2) Roux, Ann. XII, p. 357.

3) Reverdin und Nölting, »Sur la constitution de la Naphtaline«, Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, XII, 1887.

4) Rospendowsky, Compt. rend., Bd. 102, p. 872.

5) Journal für pract. Chemie, Bd. 33, p. 180; Bd. 35, p. 465.

Lauf. No.	Name des Ketons.	Darstellungsmethode.	Schmelzpunkt resp. Siedepunkt.
1	Naphtylmethylketon.	1) Naphtalin und Acetylchlorid auf Aluminiumchlorid in Ligroin resp. CS_2. 2) Aluminiumchlorid auf eine Mischnng von Acetylchlorid und Naphtalin in Ligroinlösung. 3) Aluminiumchlorid auf Naphtalin in Essigsäureanhydridlösung. 4) Wie 1; in Schwefelkohlenstofflösung.	Schmelzpunkt. 1) 34° resp. 48° C. 4) 54° C. Siedepunkt. 1) 295—297. 2) 296—299. 3) 295° C. 4) 306° C.
	Acetoxim.	1, 2) Natriumcarbonat auf Keton und salzs. Hydroxylamin.	Schmelzpunkt. 1) 145° C. 2) 101° C.
2	Phenylnaphtylketon.	1) Zink auf Benzoylchlorid und Naphtalin. 2) P_2O_5 auf Naphtalin und Benzoesäure. 3) P_2O_5 auf Benzol, und α- resp. auf β-Naphtoësäure. 4) $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ auf Benzoylchlorid und Naphtalin. 5) Oxydation von α-Benzylnaphtalin.	α-Keton Schmelzpunkt 75,5° C β-Keton Schmelzpunkt 82° C
3	Benzylnaphtylketon.	$AlCl_3$ auf Naphtalin und Phenylessigsäurechlorid.	Schmelzpunkt 57° C
4	Dinaphtylketon.	1) Trockne Destillation von Calcium-β-Naphtoat. 2) Zink auf α- resp. β-Chlornaphtoyl. 3) P_2O_5 auf α- resp. β-Naphtoësäure und Naphtalin. 4) Quecksilbernaphtyl u. β-Naphtoylchlorid. 5) Trockne Destillation von Kaliumsulfonaphtolat und Monokaliumoxalat.	$\alpha\beta$-Keton Schmelzpunkt 135° C $\beta\beta$-Keton a) Schmelzp. 125,5° C b) Schmelzp. 164 bis 164,5° C. (a und b physikalische Isomer.)

Bezeichnung durch den Darsteller.	Literatur.	Bemerkungen.
1) α-Keton. 2) Nicht bezeichnet. 3) Gemisch von α- und β-Keton. 4) Desgl.	1) Claus und Feist; B. 19, p. 3180; resp. Dissertation von Feist, Freiburg 1887. 2) Pampel und Schmidt; B. 19, p. 2898. 3) Roux; Ann. de Chimie et de Phys. Bd. XII, p. 337. 4) Schweitzer; Ber. 23.	B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
α-Naphtylacetoxim.	1) Dissertation von Feist; Freiburg 1887. 2) Pampel und Schmidt; B. 19, p. 2896.	
1, 2, 4) α- und β-Keton. 3) α- resp. β-Keton. 4) α-Keton.	1) Grucarewic und Merz; B. VI, p. 1238; s. auch Kegel, Ann. 247, p. 178. 2, 3) Kollarits und Merz; B. VI, p. 545. 4) Roux; Ann. de Chimie et de Phys. Bd. XII, p. 165.	
β-Keton.	Graebe und Bungener; B. 12, p. 1078. Paepke; B. 21, p. 1341.	
1) $\beta\beta$-Keton. 2, 3) $\alpha\beta$- resp. $\beta\beta$-Keton. 4) $\beta\beta$-Keton. 5) Nicht bezeichnet.	1) Hausamann; B. IX, p. 1513. 2, 4) Grucarewie u. Merz; B. VI, p. 1245. 3) Kollarits und Merz; B. VI, p. 545. 5) Guiseppe Gianoli; B. VI, p. 546.	

Was nun das Naphtylmethylketon betrifft, so ist, unter Berücksichtigung des Obigen, von vornherein anzunehmen, dass in den von Pampel und Schmidt, wie von Claus und Feist dargestellten Ketonen nur Gemische von α- und β-Derivaten vorliegen, wie sie auch bei Naphtylmethyl-, Naphtylphenyl und Dinaphtylketon anfänglich erhalten wurden. Ihre Bestätigung findet diese Vermuthung dadurch, dass Roux[1]) sein Naphtylmethylketon von gleichem Siedepunkt wie dasjenige von Claus und Feist zu einem Gemisch von α- und β- Naphtoësäure oxydirte. Ein entsprechendes Verhalten des aus Naphtalin, Acetylchlorid und $AlCl_3$ erhaltenen Ketons fand Pechmann[2]). Auf den von Schweitzer erbrachten Beweis für die Unreinheit des Ketons vom Siedepunkt 295° C.[3]) ist schon oben Bezug genommen.

Zweck meiner Experimentalforschungen war, nachdem von mir im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe — gleichzeitig und unabhängig von Schweitzer — das β-Naphtylmethylketon rein dargestellt worden war, dasselbe in seinem chemischen Verhalten, insbesondere auch durch eine Anzahl von Derivaten zu charakterisiren.

---

[1]) Annal. XII, p. 337. [2]) Ber. 22, p. 2561.
[3]) s. p. 7.

B.

Specieller Theil.

I. Ketondarstellung.

Zur Darstellung meines Ausgangsproductes, des Naphtylmethylketons, wurde nach den Angaben von Feist [1]) gearbeitet.

Ich liess 100 gr. Naphtalin, 60 gr. $AlCl_3$ und 60 gr. Acetylchlorid in circa 600 gr. absolut trockenem CS_2 gelöst, zuerst in der Kälte binnen 4—5 Stunden auf einander einwirken. Danach wurde die Lösung so lange erwärmt bis alle Salzsäure vertrieben war. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde in viel Wasser gegossen, vielfach gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirter Destillation unterworfen.

Hierbei destillirt das unangegriffene Naphtalin zwischen 215—250° C. über. Es wurden zwei Fractionen einzeln aufgefangen: von 250—290° C. und von 290° C. bis im Kolben braune Zersetzungsdämpfe auftraten. Die Fraction 250—290° C. bei separater Destillation liefert einige Procente über 290° C siedender Antheile, die zur zweiten Rohfraction hinzugefügt wurden. Die Ausbeute bei solchem Verfahren schwankt zwischen 20—25 % der theoretisch berechneten Menge.

Das über 290° C. übergegangene Oel wurde frac-

---

[1]) Dissertation. Freiburg 1887.

tionirt und der zwischen 290° C. und 306° C. übergegangene Antheil isolirt und weiter, wie folgt, verarbeitet:

Das Oel wurde längere Zeit der Kälte bis —10° C. ausgesetzt und hierbei feste Abscheidungen gewonnen, die nach längerem Absaugen auf einer Thonplatte, möglichst gut getrocknet und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurden. Das gewonnene Product krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln und zeigt den Schmelzpunkt 54° C. (uncor.). Auf diese Weise ergab sich reines β-Keton.

Es erscheint angezeigt darauf hinzuweisen, dass Feist für sein Keton den Schmelzpunkt 48° C. angiebt. Dieser niedigere Schmelzpunkt ist auf seine Darstellungsmethode zurückzuführen, da er von der irrigen Voraussetzung ausging, dass das Rohketon aus einer einheitlichen Substanz bestehe. Infolge dessen hat er die feste und nur unter 0° C. abgekühlte Abscheidung allein durch wiederholtes Abpressen zwischen Papier und Wiederschmelzen gereinigt[1]). Er unterliess also völlig zur Reindarstellung des Ketons Umkrystallisirungen vorzunehmen.

Reines α-Keton ist auf dem für das β-Derivat erforderlichem Wege nicht zu gewinnen, da sämmtliches β-Keton auch nach längerem Abkühlen auf niedere Temperatur bis —15° C. nicht abgeschieden wird, wie die Schmelzpunktbestimmungen des aus dem flüssigen Keton dargestellten Oxims zeigt. (s. w. u.).

---

[1]) Feist, Dissertation, Freiburg 1887.

β-Naphtyl-Acetoxim.

$$C_{10}H_7 \cdot C \cdot CH_3$$
$$\parallel$$
$$N \cdot OH$$

Zur Darstellung des Oxims habe ich nach der von Feist[1]) gegebenen Vorschrift gearbeitet:

Moleculare Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Keton wurden in verdünntem Alkohol gelöst und die moleculare Menge kohlensaures Natron zugegeben. Hierbei scheidet sich unter Kohlensäureentwickelung Chlornatrium ab. Die Lösung wird 10 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, danach filtrirt und eingedampft; der Rückstand mit Aether aufgenommen, dieser verdunstet und die abgeschiedene Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ich nahm 50 gr. β-Keton, und zwar verwandte ich die feste, durch Abpressen des abgekühlten Rohketons gewonnene Masse, die erst durch wiederholte Umkrystallisation auf den Schmelzpunkt 54° C. kam. Nach dem lebhaften Kochen auf dem Wasserbade filtrirte ich eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Kochsalz ab. Das Filtrat befreite ich durch Destillation von Alkohol. Es blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zur weissen krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde in Aether aufgenommen und abfiltrirt. Der Aether wurde verdunstet und der Rückstand mit verdünntem Alkohol übergossen. Die hieraus gewonnenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von

[1]) Dissertation, Freiburg 1887.

135° C. Nach wiederholter Umkrystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 143° C. und blieb constant.

Aus der Differenz des constanten Schmelzpunkts von 143° C. und jenem anfänglichen von 135° C. geht hervor, dass trotz der zehnstündigen Behandlung das Keton nicht vollständig in das Oxim übergegangen war.

Es wurde der Versuch gemacht, von dem flüssigen Keton, das nach dem Auskrystallisiren des festen zurückgeblieben war, das *α*-Oxim darzustellen. Nachdem, entsprechend wie oben, das salzsaure Hydroxylamin zur Reaction auf das Keton gebracht wurde, wurde das alkoholische Filtrat abdestillirt und der stark gelb gefärbte Rückstand mit Aether aufgenommen, abfiltrirt und verdunstet. Den erhaltenen Rückstand habe ich sodann in verdünntem Alkohol aufgenommen. Es bildete sich beim Stehen eine gelbe gelatineartige Masse, wie stets auch beim Keton, sobald die Concentration der warmen Lösung zu gross war. Jedoch schieden sich über Nacht schöne, weisse Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 110° C. (nicht scharf) zeigten. Durch fractionirte Krystallisation konnte aus dieser Masse noch ca. 20% *β*-Oxim mit Schmelzpunkt 143° C. gewonnen werden. Das letztere ist nicht so leicht wie das *α*-Oxim in verdünntem Alkohol löslich. Infolgedessen musste ich die weitere Verfolgung des aus dem flüssigen Keton gewonnenen Oxims aufgeben, da es durch fractionirte Krystallisation doch nicht möglich war, ein absolut reines Ausgangsmaterial herzustellen.

Ein Mittel, das Oxim rein darzustellen und im besonderen von unangegriffenem Keton zu befreien, besteht darin, das unreine Produkt in stark verdünnter Natronlauge unter Erwärmen und Schütteln zu lösen und die Lösung erkalten zu lassen, um das in viel heissem Wasser gelöste Keton wieder abscheiden zu lassen. Nach dem Filtriren wird in die Natronlösung Kohlensäure eingeleitet, wobei unter Zerlegung des Natriumoxims das freie Oxim in Form schneeweisser Flocken ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gewinnt man es als weisse Nadeln, die sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Petrolaether und sehr wenig in heissem Wasser lösen und bei 143° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

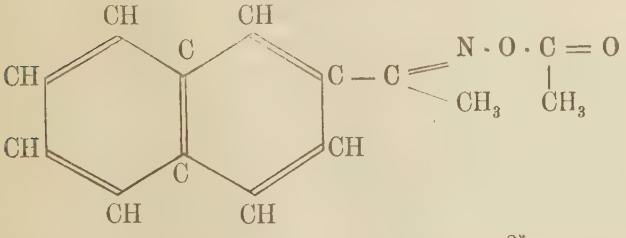
0,2294 gr. Substanz liefern

0,6557 gr. CO_2 und 0,1283 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7 \cdot C(=NOH) \cdot CH_3$
C 77,91 %	77,83 %
H 6,21 %	5,94 %.

Zur Kennzeichnung des Oxims wurde noch die Acetyl- und die Benzoylverbindung dargestellt.

Acetyl-β-Naphtylacetoxim.



Moleculare Mengen von Essigsäureanhydrid und β-Naphtylacetoxim wurden etwa fünf Minuten am Rückflusskühler auf dem Sandbad gekocht, wobei sich die Masse allmählig roth färbte. Der etwaige Ueberschuss an Essigsäureanhydrid wird durch wiederholtes Kochen der Lösung mit verdünntem Alkohol vertrieben und das entstandene Acetylderivat aus Alkohol umkrystallisirt. Es entstanden scharf ausgebildete weisse Prismen, die sich leicht in Alkohol, Aether und sehr wenig in heissem Wasser lösen und den Schmelzpunkt 127° C. (uncorr.) zeigen.

Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

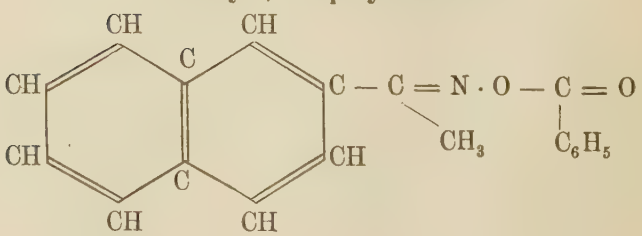
$$2\left\{\begin{matrix} C_{10}H_7 \cdot C \cdot CH_3 \\ | \\ NOH \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!\searrow\!\!\nearrow O = H_2O + 2\left\{\begin{matrix} C_{10}H_7 \cdot C \cdot CH_3 \\ | \\ NOC_2H_3O \end{matrix}\right\}.$$

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,3100 gr. im Exsiccator getrockneter Substanz gaben 0,8374 gr. CO_2 und 0,1682 gr. H_2O.

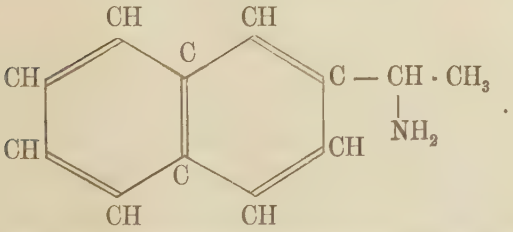
	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7 \cdot CNO \cdot C_2H_3O \cdot CH_3$
C	73,68 %	74,00 %
H	6,03 %	5,72 % .

Benzoyl-β-Naphtylacetoxim.



Es wurde β-Naphtylacetoxim in verdünnter Natronlauge unter Erwärmen und Schütteln gelöst, zur erkalteten klaren Lösung die moleculare Menge Benzoylchlorid allmählig unter Abkühlung der Reactionsmasse zugegeben und ca. fünf Minuten tüchtig geschüttelt (behufs Zersetzung von Benzoylchlorid durch Natronlauge). Das entstandene Benzoyl-β-Naphtylacetoxim scheidet sich anfangs in weissen Flocken aus, die sich bei weiterem Schütteln zu Klumpen ballen. Die Reactionsmasse wurde mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und mit verdünntem Alkohol aufgenommen. Nach wiederholter Krystallisation erhielt ich grosse, weisse, perlmutterglänzende Blättchen mit constantem Schmelzpunkt 132° C. (uncorr.), die sich in Alkohol, Aether sehr leicht, in heissem Wasser sehr schwer lösen.

β-Naphtylaethylamin.



Zur Darstellung dieser Base wurde von dem gereinigten β-Naphtylacetoxim ausgegangen. Es wurden 35 gr. des Oxims in 96procentigem Alkohol gelöst und vorsichtig, in kleinen Stücken ca. 850 gr. 2,5 procentiges Natriumamalgam zugesetzt (entsprechend der doppelten Menge Natrium, die theoretisch zur Reduc-

tion des Oxims erforderlich wäre). Von Zeit zu Zeit wurde etwas Eisessig zugegeben, um das gebildete Natriumalkoholat in Lösung zu halten. Die Reduction ging zwei Tage in einem mit Bunsen'schen Ventil versehenen Kolben vor sich, wobei sich die Flüssigkeit allmählig schwach gelb färbte. Die vom Quecksilber abgegossene klare Flüssigkeit wurde durch Abdestilliren vom Alkohol befreit, mit kohlensäurefreier Natronlösung bis zur schwach alkalischen Reaction neutralisirt und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Schicht wurde in einem geräumigen Scheidetrichter vielfach mit Wasser geschüttelt, um den im Aether gelösten Alkohol, worin die Base ebenso leicht löslich ist, zu entfernen. Schliesslich habe ich die ätherische Lösung über frisch geglühtes Kaliumbicarbonat drei Tage lang getrocknet und den Aether verdunstet.

Zur Darstellung von absolut reiner Base, die, nach dem oben beschriebenen Verfahren, auch unangegriffenes Oxim in der ätherischen Lösung enthalten kann, ging ich von dem salzsauren Salz der Base aus, welches in absolutem Aether unlöslich ist. Das aus ätherischer Lösung durch Einleiten von trocknen Salzsäuredämpfen ausgeschiedene Salz wird abgesaugt, auf eine Thonplatte getrocknet und mit verdünnter, kohlensäurefreier Natronlösung zersetzt. Die ausgeschiedene ölige Base wird in Aether aufgenommen, und, schliefslich dieser verdunstet.

Das β-Naphtylaethylamin ist ein farbloses, dickes Oel, von süsslich aromatischem Geruch, siedet bei 298° C. (uncorr.), färbt sich am Tageslicht allmählig gelb bis braunroth und absorbirt aus der Luft

Kohlensäure unter Bildung eines weissen krystallinischen Salzes. Die Base ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol löslich. Mit Wasser bildet sie milchige Emulsion.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Werthe:

0,3025 gr. Substanz liefern bei 760 mm Barometerstand und 18° C. Temp. 21,3 ccm feuchten Stickstoff:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$
N 8,16 %	8,18 %.

Die Elementaranalyse ergab: 0,2677 gr. Subst. liefern 0,8253 gr. CO_2 und 0,188 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$
C 84,07 %	84,21 %[1])
H 7,80 %	7,60 %.

Salzsaures Salz:

$$C_{10}H_7 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} \cdot HCl$$

Werden in die absolut trockne ätherische Lösung des β-Naphtylaethylamins trockne Salzsäuredämpfe eingeleitet, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in grossem Ueberschuss von Salzsäure etwas löslich ist. Der Niederschlag wurde abgesaugt und

---

[1]) Die Verbrennung wurde mit 10 cm langer vorgelegter Kupferspirale vorgenommen. Es scheidet sich jedesmal Kohlenstoff aus, welcher fest an den Wänden des Glaskügelchens haftet und sich sehr schwer verbrennen lässt. Daher musste das Kügelchen mit Substanz in ein Platinschiffchen hineingelegt werden.

auf der Thonplatte getrocknet. Er zeigte den Schmelzpunkt 190° C. (uncorr. unter Zersetzung), welcher auch nach wiederholtem Umkrystallisiren erhalten bleibt. Das salzsaure Salz des β-Naphtylaethylamins krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Schuppen, die sich am Licht gelb färben. Es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, sehr wenig in Petroläther und unlöslich in Aether.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3617 gr. Subst. liefert 0,2534 gr. AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2HCl \end{matrix}$
Cl 17,32 %	17,10 %.

Platinchloriddoppelsalz.

$$2\left(C_{10}H_7 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} \cdot HCl\right) PtCl_4 .$$

Das Platinchloriddoppelsalz entsteht durch Zusatz von concentrirter wässeriger Lösung des $PtCl_4$ zur wässerigen mit Salzsäure versetzten Lösung des salzsauren Salzes des β-Naphtyläthylamins. Beim Reiben mit einem Glasstab scheiden sich feine, gelbe Warzen ab, die aus salzsäurehaltigem heissem Wasser in sternenförmig gruppirten Nadeln erhalten werden. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol und in Aether. Sie schmelzen bei 217° C. (uncorr.) unter Zersetzung.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,3063 gr. Subst., bei 110° C. getrocknet, ergaben 0,0795 gr. Pt.

Gefunden	Berechnet für $2\left\{C_{10}H_7 \cdot CH\begin{matrix}CH_3\\NH_2 \cdot HCl\end{matrix}\right\} PtCl_4$
Pt 25,95 %	25,86 %.

Methyl-β-Naphtylcarbinol.

$$C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$$

Dieses alkoholische Derivat entsteht durch Einwirkung von molecularen Mengen des salzsauren -β-Naphtyläthylamins und Natriumnitrit in wässeriger Lösung unter gelindem Erwärmen. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint keine Reaction stattzufinden.

Es findet eine lebhafte Stickstoffentwickelung statt und ein rothes Oel scheidet sich aus, welches mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig ist. Es wird in Aether aufgenommen und dieser verdunstet. Das Oel giebt bei längerem Kochen am Rückflusskühler mit Acetyl- resp. Benzoylchlorid schön krystallisirte Derivate, deren Untersuchung ebenso wie die des freien Alkohols infolge Mangel an Material aufgegeben werden musste.

Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der charakteristischen Gleichung für primäse Basen:

$$C_{10}H_7 \cdot CH\begin{matrix}CH_3\\NH_2 \cdot HCl\end{matrix} + NaNO_2 = N_2 + NaCl + H_2O + C_{10}H_7 \cdot CH\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}.$$

Phenyläthylnaphtalinthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NH \cdot CH\begin{matrix}CH_3\\C_{10}H_7\end{matrix}\\NH \cdot C_6H_5\end{matrix}.$$

Zur Darstellung des Phenyläthylnaphtalinthioharn-

stoffs wurden moleculare Mengen Phenylsenföl und β-Naphtyläthylamin in alkoholischer Lösung zehn Minuten gekocht und der etwaige Ueberschuss von ersterem durch Kochen mit Wasser, mit dessen Dämpfen er leicht flüchtig ist, entfernt. Die so gebildete, gelbe, schmierige Masse, die an den Wandungen des Gefässes haftet, wird mit Alkohol übergossen und wiederholt aus letzterem umkrystallisirt. Es bildet weisse, warzige Krystalle von Schmelzpunkt 118° C., die sich in Alkohol, Aether leicht, in heissem Wasser sehr wenig lösen.

Elementaranalyse:

0,168 gr. im Exsiccator getrockneter Substanz liefern 0,457 gr. CO_2 und 0,0934 gr. H_2O:

	Gefunden	Berechnet für $CS\begin{cases}NH\cdot C_2H_4\cdot C_{10}H_7\\NH\cdot C_6H_5\end{cases}$
C	74,16 %	74,50 %
H	6,17 %	5,88 %.

Schwefelbestimmung

0,2470 gr. im Exsiccator getrockneter Substanz liefern 0,1916 gr. $BaSO_4$:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2S$
S	10,65 %	10,47 %.

Aethylnaphtalindithiocarbaminsaures Naphtyläthylamin.

$$CS\begin{cases}NH\cdot CH\begin{cases}C_{10}H_7\\CH_3\end{cases}\\SH\cdot\left(NH_2\cdot CH\begin{cases}C_{10}H_7\\CH_3\end{cases}\right)\end{cases}.$$

Zur Darstellung dieses Additionsproductes von einem Molecul CS_2 und zwei Moleculen des β-Naphtyläthyl-

amins wurde nach dem von Bamberger[1]) angegebenen Verfahren gearbeitet. Das β-Naphtyläthylamin wurde in trockner ätherischer Lösung mit absolut trocknem Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung ca. zehn Minuten geschüttelt. Die hierbei entstandenen weissen Flocken gingen beim Reiben mit einem Glasstab in feine seidenglänzende Nadeln über. Dieselben wurden durch Absaugen von dem überflüssigen CS_2 möglichst gut befreit und dann aus verdünntem Alkohol in Vacuum umkrystallisirt. Das Aethylnaphtyldithiocarbaminsaure-Naphtyläthylamin bildet in unreinem Zustande zolllange seidenglänzende Nadeln, die beim Reinigen durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in wohl ausgebildete Prismen übergehen, bei 115° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen und sich in Alkohol, Benzol, Aether leicht, in Petroläther sehr wenig und in Wasser nicht lösen.

Schwefelbestimmung.

0,1994 gr. im Exsiccator getrockneter Substanz liefern (nach Carius Methode, bei 250° C.) 0,2248 gr. $BaSO_4$:

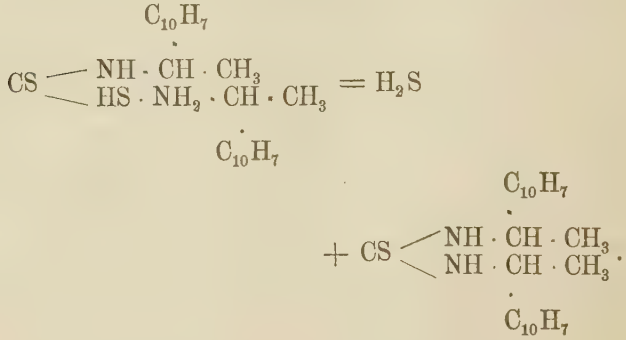
Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{26}N_2S_2$
S 15,48 %	15,31 %.

Diäthyldinaphtalinthioharnstoff.

$$CS\begin{cases} NH \cdot CH \cdot C_{10}H_7 \\ NH \cdot CH \cdot C_{10}H_7 \end{cases}$$
$$\begin{matrix} | \\ CH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} | \\ CH_3 \end{matrix}$$

[1]) Ber. 22, Heft 12.

Dieses Thioharnstoffderivat entsteht aus dem Aethylnaphtalindithiocarbaminsauren Naphtyläthylamin durch längeres Kochen in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt:



Durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol entstehen weisse warzige Krystalle vom Schmelzpunkt 170° C. (uncorr.) (unter Zersetzung), die sich wie die Muttersubstanz (s. S. 26), in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in Petroläther schwer und in Wasser nicht lösen.

Bei diesem Körper, sowie bei seinem Ausgangsmaterial, findet die Erscheinung statt, dass sich die Krystalle in Flocken und schliesslich harzartige Masse verwandeln, falls die alkoholische Lösung zu stark verdünnt oder mit Petroläther versetzt wird.

Stickstoffbestimmung.

0,122 gr. im Exsiccator getrockneter Subst. liefern bei 751 mm Druck und bei 14° C. Lufttemp. 7,5 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden	Berechnet für $CS(NH \cdot C_2H_4 \cdot C_{10}H_7)_2$
N 7,51 %	7,29 %.

Veranlasst durch die grosse Differenz in den Schmelzpunktangaben betreffs des Phenylhydrazin-β-Naphtylmethylketons von Pampel und Schmidt[1]), einerseits, und Claus nnd Feist[2]), andrerseits, habe ich auch dieses Derivat dargestellt.

Das Phenylhydrazid

$$C_{10}H_7 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(N_2H \cdot C_6H_5)$$

des β-Naphtylmethylketons entsteht in der üblichen Weise aus dem Keton durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin in concentrirter alkoholischer oder Benzollösung, beim Erwärmen. Es bilden sich beim Abkühlen silberglänzende Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol gereinigt werden. Sie lösen sich leicht in Aether, CS_2, schwerer in Alkohol und Benzol und in Wasser gar nicht. Schmelzp. 172° C. (uncorr.). An der Luft werden sie gelb, schliesslich braun.

Es herrscht eine auffallende Uebereinstimmung der Schmelzpunkte des Phenylhydrazids und Hydroxylaminderivates[1]) des β-Ketons mit den Angaben von Feist und Claus[3]) über das von ihnen als α-Verbindung bezeichnete Keton. Diese Erscheinung dürfte wohl

---

[1]) Ber. 19, p. 2896. [2]) Ber. 19, p. 3180.

[3]) Dieselben hatten es offenbar, wie am Anfange dieser Abhandlung auseinander gesetzt worden ist, mit einem Gemisch von α- und β-Derivaten des Naphtylmethylketons zu thun.

darauf beruhen, dass die genannten Ketonderivate durch vielfaches Umkrystallisiren von ihren α-isomeren Verbindungen befreit waren, da diese in den angeführten Lösungsmitteln leichter als die betreffenden β-Verbindungen löslich sind und dass demnach Feist und Claus thatsächlich das reine β-Hydrazid in Händen hatten.

C.

Rückblick auf die erhaltenen Resultate.

Nach vorstehender Beschreibung habe ich folgende Verbindungen dargestellt und beschrieben:

I. β-Naphtylmethylketon.

II. β-Naphtylacetoxim.
   a) Acetyl-β-Naphtylacetoxim.
   b) Benzoyl-β-Naphtylacetoxim.

III. β-Naphtyläthylamin.
   a) Salzsaures Salz der Base.
   b) Platinchloriddoppelsalz.

IV. β-Naphtylmethylcarbinol.

V. a) Aethylnaphtalindithiocarbaminsaures Naphtyläthylamin.
   b) Phenyläthylnaphtalinthioharnstoff.
   c) Diäthyldinaphtalinthioharnstoff.

VI. Phenylhydrazid des β-Naphtylmethylketons.

Mit den sub III a angeführten Verbindungen sind

von Limpricht[1]), Bernthsen und Trompetter[2]) und Henriques[3]) dargestellten α- und β-Aethylnaphtylamineniso-mer. Dieselben zeigen folgende Differenzen in Schmelzpunkten der salzsauren Salze: 193° C. für α- und 235° C. für β-Derivat.

Das Dimethyl-β-Naphtylamin erhält Hantsch[4]) durch trockene Destillation von Trimethylamin oder durch Einwirkung von Trimethylamin auf α-Naphtol[5]).

Das α-Derivat entstand aus Holzgeist und salzsaurem α-Naphtylamin oder nach Landshoff[6]) aus Holzgeist, α-Naphtylamin und Jodmethyl.

Der Unterschied in den Siedepunkten ist hier nicht gross: für die α-Verbindung 297° C., für die β-Verbindung 305° C.

Von den Alkoholen der Naphtalinreihe ist nur ein β-Naphtalinmethylalkohol von Bamberger und Bökmann[7]) aus β-Methylnaphtylamin und salpetriger Säure dargestellt.

Zu dem Phenyläthylnaphtalinthioharnstoff sind zwei Isomere von Mainzer[8]) aus α- resp. β-Naphtylsenföl und p-Amidoaethylbenzol erhalten worden; auch hier liegt der Schmelzpunkt des β-Derivats (um 10° C.) höher wie der der α-Verbindung.

---

[1]) Ann. 99, p. 117. [2]) Ber. 11, p. 1761. [3]) Ber. 17, p. 2668.
[4]) Ber. 13, p. 2054. [5]) Ber. 13, p. 1348. [6]) Ber. 11, p. 638.
[7]) Ber. 20, p. 1118. [8]) Ber. 16, p. 2023.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit wurde im Wintersemester 1889/90 im Laboratorium der Grossherzgl. technischen Hochschule in Karlsruhe auf Anregung des Herrn Geh. Hofrath Dr. C. Engler ausgeführt.

Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. Friedländer für die mir so reichlich zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, sei mir auch an dieser Stelle eine angenehme Pflicht.